

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-039548

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/107  
G03G 15/08

(21)Application number : 09-107740

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 24.04.1997

(72)Inventor : ASANAE MASUMI  
OCHIAI MASAHIWA

(30)Priority

Priority number : 08119840 Priority date : 15.05.1996 Priority country : JP

(54) FERRITE CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPMENT AND REVERSAL  
DEVELOPING METHOD USING SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carrier having such electric resistance characteristics as high resistance in a low electric field and low resistance in a high electric field and contg. no harmful material.

SOLUTION: This ferrite carrier has a basic compsn. consisting of 2-15mol% Li<sub>2</sub>O, 5-30mol% MnO and 60-90mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and is made of ferrite particles having 20-100μm average particle diameter. The ratio (R1/R2) of the volume resistivity (R1) of the ferrite particles in an electric field having 200V/cm DC to the volume resistivity (R2) of the ferrite particles in an electric field having 10kV/cm DC is ≥10 and the resistivity R1 is 1 × 10<sup>5</sup>-1 × 10<sup>13</sup>Ω.cm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-39548

(43)公開日 平成10年(1998)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>*</sup> G 0 3 G 15/08	識別記号 9/107 5 0 2	序内整理番号 F I G 0 3 G 15/08	技術表示箇所 3 2 1 5 0 2 A
-----------------------------------------------	------------------------	-----------------------------------	----------------------------

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-107740	(71)出願人 000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日 平成9年(1997)4月24日	(72)発明者 朝苗 益美 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社熊谷工場内
(31)優先権主張番号 特願平8-119840	(72)発明者 萩合 正久 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社熊谷工場内
(32)優先日 平8(1996)5月15日	
(33)優先権主張国 日本 (J P)	

(54)【発明の名称】電子写真現像用フェライトキャリアおよびそれを用いた反転現像方法

## (57)【要約】

【課題】低電界では高抵抗であり高電界では低抵抗である電気抵抗特性を有し、かつ有害物質を含まないキャリアを提供することである。

【解決手段】モル比でLi<sub>2</sub>O 2～15%、MnO<sub>5</sub>～30%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60～90%の基本組成を有し、平均粒径が20～100 μmのフェライト粒子からなり、かつDC 200V/cmの電界におけるフェライト粒子の体積固有電気抵抗値(R<sub>v</sub>)とDC 10kV/cmの電界におけるフェライト粒子の体積固有電気抵抗値(R<sub>v</sub>)との比R<sub>v</sub>/R<sub>v</sub>が10以上あり、かつR<sub>v</sub>が1

×10<sup>1</sup>～1×10<sup>11</sup> Ω·cmの範囲にある電子写真現像用フェライトキャリア。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル比でLi<sub>1</sub>O<sub>2</sub>～15%、MnO<sub>5</sub>～30%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、80～90%の基本組成を有し平均粒径が2.0～100μmであるフェライト粒子からなり、かつDC2.00V/cmの電界におけるフェライト粒子の体積固有電気抵抗値(R<sub>v</sub>)とDC1.0kV/cmの電界におけるフェライト粒子の体積固有電気抵抗値(R<sub>v'</sub>)との比R<sub>v</sub>/R<sub>v'</sub>が1.0以上であり、かつR<sub>v</sub>が1×10<sup>-1</sup>～1×10<sup>-1</sup>Ω·cmの範囲にあることを特徴とする電子写真現像用フェライトキャリア。

【請求項2】 かさ密度が1.4～3.3g/cm<sup>3</sup>であり、流動率が5～120s/50gであり、1000Oeの磁界中で測定した磁化の値が4.0～8.0emu/gの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真現像用フェライトキャリア。

【請求項3】 带電させた感光体表面に潜像を形成し、永久磁石を有するマグネットローラーで搬送した磁性キャリアとトナーとを含む磁性現像剤のうち、感光体の帶電極性と同極性的トナーを潜像に移行させることによりトナー像を得る反転現像方法において、磁性キャリアは、モル比でLi<sub>1</sub>O<sub>2</sub>～15%、MnO<sub>5</sub>～30%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、80～90%の基本組成を有し平均粒径が2.0～100μmであるフェライト粒子からなり、かつDC2.00V/cmの電界におけるフェライト粒子の体積固有電気抵抗値(R<sub>v</sub>)とDC1.0kV/cmの電界におけるフェライト粒子の体積固有電気抵抗値(R<sub>v'</sub>)との比R<sub>v</sub>/R<sub>v'</sub>が1.0以上であり、かつR<sub>v</sub>が1×10<sup>-1</sup>～1×10<sup>-1</sup>Ω·cmの範囲にあることを特徴とする反転現像方法。

【請求項4】 かさ密度が1.4～3.3g/cm<sup>3</sup>であり、流動率が5～120s/50gであり、1000Oeの磁界中で測定した磁化の値が4.0～8.0emu/gの範囲であることを特徴とする請求項3に記載の反転現像方法。

【請求項5】 感光体表面を9.0mm/se<sup>c</sup>以上の速度で移動させることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の反転現像方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法あるいは静電印刷法等において静電潜像を現像するためには使用される乾式二成分系現像剤を構成するフェライトキャリアに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法においては光導電性材料による感光層を有する感光体に均一な静電荷を与えた後、画像露光を行うことにより感光体の表面に静電潜像を形成し、これに帶電した着色微粉末、即ちトナーを付着させること(現像)によって可視像とする。可視像は普通紙などの転写材に転写された後、加熱あるいは加圧など

により永久定着される。これらの電子写真法に適用される現像方法にはトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる方法と、トナーと磁性キャリアとからなる二成分系現像剤を用いる方法がある。二成分系現像剤を用いる方法では、磁性キャリアとトナーを所定の比率で混合し、両者を摩擦帶電せしめて、マグネットローラーと感光体との間に架橋的に連結した各キャリアにより、所定の極性に帶電したトナーのみを感光体の表面に形成された静電潜像に供給し可視像とする。

【0003】 二成分系現像剤には、一般に連続多枚現像における画像品質の安定性が求められる。そのためにはトナーに対するキャリアの帶電付与能力および現像剤電気抵抗を適正範囲内に維持する必要があり、初期の帶電付与能力および現像剤電気抵抗が長時間使用後においても変化しないことが望ましい。トナーとしては結着樹脂中に染料・顔料などの着色剤、磁性粉、電荷制御剤、ワックスなどの各種機能性添加剤を混合分散させて粉碎した微粉末が使用される。キャリアには鉄粉またはフェライト粉が多用されている。フェライトキャリアは鉄粉キャリアに較べて化学的に安定であり、また使用中の電気抵抗の変化が少なく、さらに見掛け密度が鉄粉の約2/3である等の利点を有することから実用化が進められてきた。

【0004】 フェライトキャリアは適当な金属酸化物と酸化物との完全混合物より構成され、Ni、Zn、Mn、Mg、Cu、Li、Ba、V、Cr、Ca等の酸化物と3種の鉄酸化物の焼結体である。フェライトキャリアとしては種々の組成のものが知られているがNi-Zn系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライトが一般的である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、レーザビームプリンターやデジタル複写機などの普及が著しいが、これらは帶電した感光体の表面に画像露光を行うことにより画像対応部の電荷のみをリーケさせることが潜像を形成する反転現像方式を採用することが多い。反転現像では感光体と同極性に帶電したトナーを電位約0ボルトの前記潜像に対して供給するが、十分に供給するにはトナーを搬送するマグネットローラーと感光体との間に高いバイアス電圧を与えなければならない。一方、キャリアは電気抵抗値が低すぎると現像時にマグネットローラーから離脱し感光体表面へ付着し易くなり、高すぎるとエッジ効果が強まりベタ黒現像濃度が不均一となりやすい。キャリアは現像時に感光体ドラムとマグネットローラー等の搬送部材が形成するギャップ(現像ギャップ；通常は0.3～1.0mmに設定される)で高バイアスが印加されるため高電界(v/cm)にさらされる。トナーがマグネットローラーから感光体へ移行する領域(現像領域；現像ギャップ位置に対し前後にある程度の幅を持たせた領域)ではキャリアは低電気抵抗であることが望ましい。

が、それ以外の領域にあるときは高電気抵抗であることとが望ましい。現像領域以外で低抵抗であると電荷のリーフによるトナー帶電量の低下などの不都合が生じるからである。これらのことからキャリアは、低電界では高電気抵抗であり高電界では低電気抵抗である電気抵抗特性を有することが望ましいが、従来のキャリアの電気抵抗特性には電界依存性がなく、あっても不十分なものであった。

【0006】また、別の問題点としてはフェライトキャリアに含まれるZn、Ba等は人体に有害であることから、これらのフェライトキャリアが廃棄物として処理される際に法的規制がされるなどの実用面での課題もある。

【0007】したがって本発明の目的は、低電界では高電気抵抗であり高電界では低電気抵抗である電気抵抗特性を有するキャリアを提供することである。本発明の他の目的は、有害物質を含まないキャリアを提供することである。本発明の他の目的は、上記課題を解決し良好な画像が得られる反転現像方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の電子写真用二成分系現像剤について調査、検討した結果、画質に影響を及ぼすキャリアの電気抵抗特性を調節するに間に、キャリアの電気抵抗を変えるのみでは、それぞれの複写機やプリンター等の環境、機器などの違いにより全く効果を発揮しない場合があることを知り、引き続きキャリアの材料組成と電気抵抗特性との関係およびそれらと画質との関係等を種々検討した結果、Zn、Ba等の有害物質含まないフェライトを用いて、特に反転現像方式にて容易に所望の画質が得られる物性を見いだし、それに基づいて本発明を完成したものである。

【0009】即ち本発明は、 $M_{e_1} \cdot F_{e_2} \cdot O$ 、( $M_e$ は1価の金属を示す)で表される立方晶系の単元系フェライトの $M_e$ および/または $F_e$ の一部を $M_n$ で置換した複合系フェライトであって、モル比で $L_i \cdot O$  2~1.5%、 $MnO$  5~30%、 $F_e \cdot O$  60~90%の基本組成を有し平均粒径が20~100μmであるフェライト粒子からなり、DC 200V/cmの電界におけるフェライト粒子の体積固有電気抵抗値( $R_s$ ) (以下、単に抵抗という)とDC 10kV/cmの電界におけるフェライト粒子の抵抗( $R_t$ )との比 $R_t/R_s$ が1.0以上であり、かつ $R_t$ が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ の範囲にある電子写真現像用フェライトキャリアである。

【0010】本発明においては、人体に無害である $L_i \cdot O$ 、 $MnO$ 、および $F_e \cdot O$ の各成分をフェライトキャリアとしての基本成分とする。その含有量がモル比で $L_i \cdot O$ が2~1.5%、好ましくは2~1.2%、更に好ましくは5~1.0%であり、 $MnO$ が5~30%、好ましくは1.5~3.0%であり、 $F_e \cdot O$ が60~90%、好ま

しくは6.5~8.5%の範囲であれば良い。

【0011】フェライトキャリアは長期間その特性を維持することが要求されるが、そのためには結晶組織が微細であることが望ましい。結晶組織の微細化には $A_s$ 、 $V$ 、 $B_i$ 、 $S_b$ 、 $B$ 、 $S_i$ 、 $C_a$ 等の金属(これらは加熱により $A_s \cdot O_3$ 、 $V \cdot O$ 、 $B_i \cdot O_3$ 、 $S_b \cdot O_3$ 、 $B \cdot O_3$ 、 $S_i \cdot O_3$ 、 $C_a \cdot O_3$ などの金属酸化物となりうる金属化合物であってもよい)から選ばれる少なくとも一種を

10 加量は0.1~1.0、5重量%添加するといよ。更に望ましい添

加量は0.1~1.0、5%の範囲である。これにより焼結密度の向上と異常結晶成長の抑制がなされ、平均結晶粒径が20μm以下のフェライトキャリアが得られる。

【0012】 $MnO$ は $M_{e_1} \cdot F_{e_2} \cdot O$ に固溶する際に飽和磁化値の向上に寄与し、 $MnO$ が多いほど飽和磁化値は向上する。飽和磁化値が高い場合は、通常の現像方式である磁気ブランシ法においては現像剝落手段であるマグネットロール上に高い磁気ブランシを形成する。これに対し、 $MnO$ を含まない単元系の $L_i \cdot O$ 、 $F_{e_1} \cdot O$ では、飽和磁化値そのものはフェリ磁性の理論により減少するため、マグネットロール上には低い磁気ブランシが形成されるようになる。

【0013】本発明において、キャリア粒子は、その平均粒径(重量基準)が20~100μmの範囲内にあることが望ましく、特殊な静電記録などの用途の場合を除いては、粒径が20μm未満の場合にはキャリアが感光体表面に付着しやすくなり、一方、粒径が100μmを超える場合には、画像そのものが粗となり好ましくない。より好ましくは30~60μmの範囲である。

【0014】本発明のフェライトキャリアのかさ密度は1.4~3.3g/cm<sup>3</sup>の範囲が好ましく、更に好ましくは2.0~2.8g/cm<sup>3</sup>の範囲である。かさ密度が3.3g/cm<sup>3</sup>を超えるとトナー粒子との衝突の際にトナー粒子の樹脂が剥離し、それがキャリア粒子に付着して電気抵抗の変化を引き起こす現象が起きやすくなる。また、かさ密度が1.4g/cm<sup>3</sup>未満では機械的強度が不足し耐久性が低下する恐れがある。かさ密度の測定は、所定容積の容器にロートを介してキャリアを充填し上部をすり切り重量を測定して求める。

【0015】キャリアはトナーと均一に混ざり合うためには適度な流動性が必要である。本発明のフェライトキャリアの流動率は5~120s/50gの範囲が好ましく、更に好ましくは22~60s/50gの範囲である。流動率が120s/50gを超えると、現像剤の流動性が低下しトナーの迅速な撹拌ができますトナー濃度の均一性が低下しやすい。流動率が5s/50g未満では、現像機からの粒子のこぼれなどが起きやすくなり扱いが困難であり、また、トナー帶電力と能率も低くなる傾向がある。流動率の測定は日本工業規格Z2502「金属粉の流動度試験方法」によるもので、キャリア50.0gをオリフィス孔径2.63mmのロートに往々流下

5

する時間(秒)を測定して表す。

[0016] 本発明のフェライトキャリアは、1000 Oeの磁界中で測定した磁化の値 $\sigma_{100}$ が4.0~8.0 emu/gの範囲であることが好ましく、更に好ましくは5.0~7.5 emu/gの範囲である。 $\sigma_{100}$ が4.0 emu/gより小さい場合にはマグネットロールへの吸着力が低下するためにキャリア付着が生じやすくなり、画像上に白抜けなどの欠陥を生じ不都合である。 $\sigma_{100}$ が8.0 emu/gより大きい場合には磁気ブランジの高さが高く且つ硬くなり過ぎて感光体表面を強く擦捲する結果、現像した可視像にハケシジなどの乱れが生じたり、中間調の良い画像が得にくくなる。また、飽和磁化度( $\sigma_s$ )は9.0 emu/g以下であることが望ましく、好ましくは5.0~8.5 emu/gである。磁化の値の測定には振動試料型磁力計(東工業社製VSM-3型)を使用した。

[0017] 本発明のフェライトキャリアはDC200 V/cmの電界における抵抗 $R_1$ が $1 \times 10^3$ ~ $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内であることが望ましい。これは、 $R_1$ が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では磁気ブランジからキャリアが離脱し易くなり、感光体表面への付着を招いてしまい、一方 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるとエッジ効果が強まりベタ黒現像濃度が不均一となるからである。 $R_1$ の好ましい範囲は、 $1 \times 10^3$ ~ $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましい範囲は $1 \times 10^7$ ~ $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ である。また、DC10kV/cmの電界におけるキャリア粒子の抵抗 $R_2$ は、 $R_1$ の10分の1以下になるようとする。キャリア粒子は現象領域以外では電気抵抗が高いたるとの帶電保持能力が必要であり、高電界強度となる現象領域ではトナーが感光体の潜像に移行し易いように十分なバイアスが印加される必要がある。即ち $R_2$ が大きく、 $R_1$ が小さいことが必要である。 $R_1/R_2$ が1.0未満であるとこれらの要件を両立できないのである。 $R_1/R_2$ は4.0以上であることが望ましく、1.0以上が更に好ましい。また、本発明のフェライトキャリアは感光体の表面移動速度(プロセス速度)が9.0 mm/sec以上と比較的速い場合でも使用できる。

[0018] キャリア粒子の抵抗値の測定は、内径3.05 mmのテフロン(登録商標)製絶縁シリンドラ中に測定すべき試料を約2 mmの厚さに充填して0.1 kgf の加重を加え、電極間にDC200V/cmの電界を印加して測定した。抵抗の測定には絶縁抵抗計(横河ヒューレットパッカード社製4329A型)を使用した。

[0019] 本発明のフェライトキャリアは、例えば次のような方法によって製造することができます。最初に、所定の金属酸化物、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および必要に応じて添加物として金属化合物を所定量秤量し混合する。次に、得られた混合物を800~1000°Cの範囲で数

時間仮焼し、かかる後数μm以下の粒径に粉碎する。得られた粉碎粉は、必要に応じて粘結剤を加えてから、加熱空気炉内で噴霧乾燥して造粒する。得られた球状粒子は1100~1300°Cの温度で焼結し、次いで600~900°Cの温度で熱処理した後、解碎および分级を行ってフェライトキャリアが得られる。

[0020] キャリアのかさ密度は粒径によっても変化するがキャリアの表面結晶粒径を大きくし表面を平滑にするとかさ密度が大きくなり、逆に結晶成長を抑え微細結晶とするとかさ密度を小さくできる。流動率もかさ密度と同様の方法で調整できる。

[0021]  $\sigma_{100}$ 、 $\sigma_s$ などの磁気特性はキャリア組成であるMO(金属酸化物)やFeの割合や熱処理条件(温度、時間)によって調整できる。

[0022] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は焼成条件や熱処理条件により調整することができる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は材料が熱を受けたときの空素や水素などの還元雰囲気、温度、時間等の影響を受け、還元が進むとR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>ともに小さい値となる。R<sub>1</sub>が大きいR<sub>2</sub>が小さい状態はR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>とともに小さい値となるまでの途中の状態と考えられ、明確ではないが移動可能な電子の制約に依存するものと考えられる。その際、空気中の酸素分圧が低いほど、ある範囲では(600~1300°C)処理温度が高いほど、また処理時間が長いほどR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は小さくなる傾向にある。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の調整は、キャリアの表面に樹脂コート層を形成し樹脂コート層中の導電性粉体の含有量および/または樹脂コート層表面に混合膜などにより固定した導電性粉体の量によりおこなうことができる。樹脂コート層はキャリア粒子の表面が一部露出するようにして形成してもよい。キャリアの表面に樹脂コート層を形成すると、使用中に樹脂コート層が剥離した場合キャリアの電気抵抗が大きく変化しその結果画像品質が低下することがあるのでキャリアに樹脂コートをするのは望ましくない。しかし、キャリア表面のトースペントが発生しやすい場合は、それを防ぐために樹脂コートを行ってもよい。

[0023] キャリアに樹脂コート層を形成するための樹脂材料としては、P-クロルスチレン、メチルスチレン等のステン類: 塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類: 酢酸ビニル、ブロピオニ酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類: アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ループチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸3-クロルエチル、アクリル酸フェニル、α-クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸ブチル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類: アクリルニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルメチルエーテル、ビニルインブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類: ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビ

ニルケトン類などの单量体を重合させたホモポリマー又はコポリマー、あるいはこのほかの樹脂としてエボキシ樹脂、シリコーン樹脂、ロジン変性フェノールホルマリン樹脂、セルローズ樹脂、ポリエチル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、4フッ化エチレン等のフッ素樹脂などを単独もしくはブレンドして使用することができる。このうち、スチレン-アクリル系樹脂、エボキシ樹脂、シリコーン樹脂、セルローズ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂等が特に有用である。

[0024] 上記樹脂を用いて例えば次のようにして本発明のキャリアをコーティングすることができる。まず樹脂を溶解する溶剤として、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ヘキサン等を使用することができる。また樹脂を懸濁せしめて使用することもできる。この樹脂溶液又は樹脂懸濁液を流動床法、スプレー法または浸漬法等によりキャリア粒子表面に塗布し、次いで溶剤を揮発させる。被覆樹脂の添加量は樹脂材料の成膜性や耐久性から、キャリア芯材100重量部に対し0.1~3重量部(好ましくは0.5~2重量部)とする。

[0025] 本発明のフェライトキャリアはトナーと混合して磁性現像剤にする。このトナーは、結着樹脂と着色剤を必須成分として、電荷制御剤、磁性体、離型剤、流動化剤などを任意成分として含有し、その製造方法は粉砕法、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などの一般的な方法でよい。また、トナーは次のような特性を有することが望ましい。平均粒径(重量基準)は小さすぎると、地カブリや飛散を招き、大きすぎると荒れた画像となるので5~15μmが望ましい。抵抗は良好な転写性を保つために $10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 以上が望ましい。摩擦帶電量は、その絶対値が小さすぎると地カブリが多くなり、大きすぎると画像濃度が低くなることから、本発明のキャリアとの組み合わせにおいて絶対値が5~40μc/gであることが望ましい。平均粒径の測定には、粒度分析計コールターカウンター-モデルTA-II型(コールターエレクトロニクス社製)を用いた。摩擦帶電量はフェライトキャリア(日立金属製KBN-100)とトナーとをトナー濃度5重量%に調整した後よく混合し、プローブ1.0kgf/cm<sup>2</sup>でトナーをブロシ、これを帶電量測定器(東芝ケミカル社製TB-200型)を用いて測定した。

[0026] これらの磁性キャリアとトナーとを所定の比率で混合して磁性現像剤を作製する。混合比率は磁性粉を含まない非磁性トナーと混合する場合はトナー濃度が2~20重量%、磁性粉を含む磁性トナーと混合する場合はトナー濃度が10~90重量%の範囲になるようにするのが望ましい。

[0027]

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて、より詳細に説明する。

(実施例1) Li<sub>2</sub>O 10mol%、MnO 20mol%およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70mol%なるように配合した原料を乾式ボールミルで2時間粉碎、混合した。得られた混合粉を900°Cの温度で2時間仮焼し、仮焼した試料はアトライターにより粉碎した。粉碎後の平均粒径は約0.7μmであった。次いで、粉碎した試料に粘結剤としてポリビニルアルコール(PVA)を0.5~1.0重量%加え、スプレードライヤーにより噴霧乾燥して造粒した。得られた造粒粉をアルミニウムの容器に入れて空気雰囲気中1280°Cの温度で3時間焼成した後、熱処理として窒素雰囲気中で900°C、2時間保持し、更に解碎および分級し平均粒径約4.0μmのフェライトキャリアを得た。このフェライトキャリアの成分分析を行ったところLi<sub>2</sub>O 10.5mol%、MnO 19.8mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 69.7mol%であった。また、かさ密度は2.2g/cm<sup>3</sup>、流动率は3.5s/50g、 $\sigma_{90\%}$ は60emu/gであった。

[0028] トナーの製造は次のようにして行った。カーボンブラック(着色剤:三洋化成社製#MA-100)10重量部(重量部、以下も同様)と電荷制御剤(日本化業社製カヤチャージT-2N)1部をボールミルで予備混合し、さらにビスマス-1型ガリスミル(結着樹脂)87部、ポリプロピレン(離型剤:三洋化成社製TP-32)2部を添加し混合する。それを150度に加熱した2輪ローラーにて溶融混練した後に冷却し、冷却物を機械式粉碎機にて開口径1mmの金網を通して粗粉碎し、次いで風力式粉碎機で微粉碎した。これを風力式分级機(アルビネ社製1000MZR)で体積平均粒径が約10μmとなるように分级し、負帯電性の粉末を作製した。この粉末100部に疎水性シリカ(流動化剤:日本エクロジル社製エクロジルR972)0.5部を外部添加し非磁性トナーを得た。このトナーの抵抗は $1.5 \times 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 、摩擦帶電量は-21μc/gであった。このようにして得られたフェライトキャリア97重量部と非磁性トナー3重量部とを混合し磁性現像剤とした。

[0029] この磁性現像剤を用いて次の条件で画像形成をした。

40 現像方式: 反転現像  
感光体: 負帯電性OPC 直径30mm、プロセス速度60mm/sec、表面電位-650V  
マグネットロール: 固定式永久磁石(極数4)内包、直徑2.0mm SUS304鋼スリーブ、現像磁極磁束密度(スリーブ表面)800G(他極は700G)、スリーブ回転數150rpm  
現像ギャップ: 0.4mm  
ドクターギャップ: 0.3mm  
バイアス電圧: -500V(DC)、スリーブに印加50 転写: トナー像を普通紙にコロナ転写のあと熱ロール定

着(180°C, 1kgf/cm<sup>2</sup>)

環境条件: 20°C, 60%R.H.

【0030】得られた画像の評価結果を表1に示す。表1から、初期の画像濃度(ImgaeDensity; ID)、地カブリ、キャリア付着は何れも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。

【0031】(実施例2) 遊粒粉の焼成を窒素雰囲気中1250°Cの温度で3時間行うことと、熱処理は行わないこと以外は実施例1と同様の条件で平均粒径約4.0μmのフェライトキャリアを得た。このフェライトキャリアの成分分析を行ったところLi<sub>2</sub>O: 9.8mol%, MnO: 2.1mol%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 6.9mol%となる。また、かさ密度は2.5g/cm<sup>3</sup>、流動率は28s/50g、σ<sub>1000</sub>は6.5emu/gであった。このようにして得られたフェライトキャリア9.7重量部と実施例1と同じ非磁性トナー10重量部とを混合し磁性現像剤とした。

【0032】この磁性現像剤を用いて実施例1と同じ条件で画像形成をした。得られた画像の評価結果を表1に示す。表1から、初期の画像濃度、地カブリ、キャリア付着は何れも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。

【0033】(比較例1) 热処理は行わないこと以外は実施例1と同様の条件で平均粒径約4.0μmのフェライトキャリアを得た。このフェライトキャリアの成分分析を行ったところLi<sub>2</sub>O: 10.1mol%, MnO: 9.9mol%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7.0mol%となる。また、かさ密度は2.4g/cm<sup>3</sup>、流動率は3.2s/50g、σ<sub>1000</sub>は6.2emu/gであった。このようにして得られたフェライトキャリア9.7重量部と実施例1と同じ非磁性トナー3重量部とを混合し磁性現像剤とした。

【0034】この磁性現像剤を用いて実施例1と同じ条件で画像形成をした。得られた画像の評価結果を表1に示す。表1から、R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub>が1.0に満たないため初期の画像濃度、地カブリ、キャリア付着はいずれも満足のいくレベルではなく、5万枚の画像形成時では更に悪化していることがわかる。

【0035】(実施例3) Li<sub>2</sub>O: 5mol%, MnO: 2.5mol%およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7.0mol%となるよう配合した原料を用いる以外は実施例1と同様の条件で平均粒径約4.0μmのフェライトキャリアを得た。このフェライトキャリアの成分分析を行ったところLi<sub>2</sub>O: 5.1mol%, MnO: 2.5mol%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 6.9.7mol%である。また、かさ密度は2.5g/cm<sup>3</sup>、流動率は2.7s/50g、σ<sub>1000</sub>は5.5emu/gであった。このようにして得られたフェライトキャリア9.7重量部と実施例1と同じ非磁性トナー-3重量部とを混合し磁性現像剤とした。

【0036】この磁性現像剤を用いて実施例1と同じ条件で画像形成を行った。得られた画像の評価結果を表1に示す。表1から、初期の画像濃度、地カブリ、キャリア付着は何れも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。

件で画像形成を行った。得られた画像の評価結果を表1に示す。表1から、初期の画像濃度、地カブリ、キャリア付着は何れも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。

【0037】(実施例4) Li<sub>2</sub>O: 5mol%, MnO: 2.0mol%およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7.5mol%となるよう配合した原料を用いる以外は実施例1と同様にして平均粒径約5.0μmのフェライトキャリアを得た。このフェライトキャリアの成分分析を行ったところLi<sub>2</sub>O: 4.9mol%, MnO: 2.0, 2mol%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7.4.9mol%である。また、かさ密度は2.6g/cm<sup>3</sup>、流動率は2.9s/50g、σ<sub>1000</sub>は6.3emu/gであった。このようにして得られたフェライトキャリア9.0重量部と実施例1と同じ非磁性トナー10重量部とを混合し磁性現像剤とした。

【0038】この磁性現像剤を用いて実施例1と同じ条件で画像形成を行った。得られた画像の評価結果を表1に示す。表1から、初期の画像濃度、地カブリ、キャリア付着は何れも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。

【0039】(実施例5) Li<sub>2</sub>O: 1.1, 5mol%, MnO: 8mol%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8.0mol%およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.5mol%となるよう配合した原料を用いる以外は実施例1と同様にして平均粒径約5.0μmのフェライトキャリアを得た。このフェライトキャリアの成分分析を行ったところLi<sub>2</sub>O: 1.1, 0mol%, MnO: 8.1mol%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8.0, 6mol%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.3mol%である。

【0040】次いでキャリアの樹脂コーティングを次のように行った。キャリア5.00重量部を流動床中にて80°Cに保持し、シリコーン樹脂(東レダウコーニング社製シリコーンSR2406)1重量部をトルエン1.0重量部に混合したものをスプレーコートした。その後150°C2時間の熱硬化処理を行い、シリコーン樹脂コートキャリアを得た。かさ密度は2.5g/cm<sup>3</sup>、流動率は2.8s/50g、σ<sub>1000</sub>は5.8emu/gであった。このようにして得られたフェライトキャリア9.0重量部と実施例1と同じ非磁性トナー10重量部とを混合し磁性現像剤とした。

【0041】この磁性現像剤を用いて実施例1と同じ条件で画像形成を行った。得られた画像の評価結果を表1に示す。表1から、初期の画像濃度、地カブリ、キャリア付着は何れも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。尚、表1においてIDの値は1.3以上あればよく、また「地カブリ」は普通紙の非画像部(白地部)の印字後と印字前との光学密度の差であり、この値が0.10より大きくなると画像のカブリが目立つようになる。

【0042】  
【表1】

(7)

12

11

	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_1/R_2$	$\sigma_{1000}$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	初期		5万枚時			
					I D 地カブリ	キャリア付着	I D 地カブリ	キャリア付着		
実施例 1	$8.6 \times 10^8$	$7.9 \times 10^7$	10.89	60	1.39	0.97	○	1.41	0.98	○
実施例 2	$1.6 \times 10^7$	$6.5 \times 10^5$	24.62	65	1.40	0.98	○	1.35	0.98	○
比較例 1	$1.1 \times 10^8$	$7.4 \times 10^6$	1.49	62	1.20	0.15	△	1.12	0.38	×
実施例 3	$5.5 \times 10^8$	$2.8 \times 10^7$	19.64	55	1.42	0.98	○	1.40	0.98	○
実施例 4	$1.2 \times 10^8$	$1.6 \times 10^6$	46.15	63	1.40	0.97	○	1.38	0.98	○
実施例 5	$9.3 \times 10^{12}$	$6.7 \times 10^7$	1.1 $\times 10^5$	58	1.35	0.05	○	1.39	0.08	○

 $R_1$  : DC 200 V/cm の境界におけるエライト粒子の体相面有電気抵抗 $R_2$  : DC 10 kV/cm の境界におけるエライト粒子の体相面有電気抵抗 $\sigma_{1000}$  : 1000  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  の境界中で測定した表面の値

1 D (画像密度) : マクベス密度計により測定した反射光学密度、適正値は1.30以上

地カブリ : 印字後の白紙の地部と印字前の白紙の密度差で日本電色工業社製色色差計による測定値。

適正値は0.10以下

○ 良好

△ 少し不良

× 不良

【0043】(実施例6～10、比較例2) 実施例6～10及び比較例2では、それぞれが実施例1～5及び比較例1と同様の現像剤を使用した。)

【0044】この磁性現像剤を用いて次の条件で画像形成をした。

現像方式: 反転現像

感光体: 負帯電性OPC 直径30mm、プロセス速度100mm/sec、表面電位-650V  
マグネットロール; 固定式永久磁石(極数4)内包、直径2.4mm SUS304製スリーブ、現像磁極磁束密度(スリーブ表面)800G(他極は700G)、スリーブ回転数200rpm

現像ギャップ: 0.4mm

ドクターギャップ: 0.3mm

\* バイアス電圧: -500V(DC)、スリーブに印加  
転写: トナー像を普通紙にコロナ転写のあと熱ロール定着(180°C, 1kgf/cm)

環境条件: 20°C, 60%RH.

20 【0045】得られた画像の評価結果を表2に示す。表2から実施例6～10においては初期のI D、カブリ、キャリア付着はいずれも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。比較例2では $R_1/R_2$ が1.0に満たないため初期のI D、カブリ、キャリア付着はいずれも満足のいくレベルではなく、5万枚の画像形成時は更に悪化している。

【0046】

【表2】

\*

	初期		5万枚時			
	I D	地カブリ	キャリア付着	I D	地カブリ	キャリア付着
実施例 6	1.35	0.07	○	1.37	0.07	○
実施例 7	1.27	0.08	○	1.40	0.69	○
比較例 2	1.15	0.20	△	1.03	0.25	×
実施例 8	1.35	0.08	○	1.35	0.07	○
実施例 9	1.39	0.08	○	1.37	0.07	○
実施例 10	1.38	0.07	○	1.35	0.08	○

1 D (画像密度): マクベス密度計により測定した反射光学密度、適正値は1.30以上

地カブリ: 印字前の白紙の地部と印字前の白紙の密度差で日本電色工業社製色色差計による測定値。

適正値は0.10以下

○ 良好

△ 少し不良

× 不良

【0047】(実施例11～15、比較例3) 実施例11～15及び比較例3では、それぞれが実施例1～5及び比較例1と同様の現像剤を使用した。

【0048】この磁性現像剤を用いて次の条件で画像形成をした。

現像方式: 反転現像

感光体: 負帯電性OPC 直径30mm、プロセス速度150mm/sec、表面電位-650V

マグネットロール; 固定式永久磁石(極数4)内包、直径3.0mm SUS304製スリーブ、現像磁極磁束密度(スリーブ表面)800G(他極は700G)、スリーブ回転数200rpm

現像ギャップ: 0.4mm

ドクターギャップ: 0.3mm

バイアス電圧: -500V(DC)、スリーブに印加転写: トナー像を普通紙にコロナ転写のあと熱ロール定

13

着(180°C, 1kgf/cm<sup>2</sup>)

環境条件: 20°C, 60%R.H.

【0049】得られた画像の評価結果を表3に示す。表3から実施例1～15においては初期のID、カブリ、キャリア付着はいずれも良好であり、5万枚の画像

\*例3ではR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が1.0に満たないため初期のID、カブリ、キャリア付着はいずれも満足のいくレベルではなく、5万枚の画像形成時では更に悪化している。

【0050】

【表3】

形成時でもほとんど変化していないことがわかる。比較\*

	初期			5万枚時		
	ID	地カブリ	キャリア付着	ID	地カブリ	キャリア付着
実施例1 1	1.41	0.07	○	1.40	0.07	○
実施例1 2	1.40	0.08	○	1.37	0.08	○
比較例 3	1.07	0.15	△	1.20	0.35	×
実施例1 3	1.35	0.06	○	1.35	0.07	○
実施例1 4	1.38	0.07	○	1.40	0.07	○
実施例1 5	1.40	0.07	○	1.39	0.08	○

ID(画像密度):マクベス濃度計により測定した反射光学密度、過正値は1.30以上

地カブリ:印字後の裏側の白地部と印字前の白紙の密度差で日本電色工業社製濃色色差計による測定値。

過正値は0.10以下

○ 良好

△ 少し不良

× 不良

【0051】(実施例16～20、比較例4)実施例1～20成をした。

6～20及び比較例4では、それぞれが実施例1～5及び比較例1と同様のフェライトキャリアを使用した。

【0052】トナーの製造は次のようにして行った。マグネタイド粉末(磁性粉)、戸田工業社製EPT500、45部(重量部、以下も同様)と電荷制御剤(オリエント化学社製ボルトロンS-34)1部をボールミルで予備混合し、さらにマグネートM型マリスティル(結晶樹脂)50部、ボリップロビレン(離型剤;三洋化成社製TP-32)4部を添加し混合する。それを150度に加熱した2輪ローラーにて溶融混練した後に冷却し、冷却物を機械式粉碎機にて開口径1mmの金網を通して粗粉碎し、次いで風力式粉碎機で微粉碎した。これを風力式分级機(アルビネ社製1000MZR)で体積平均粒径が約1.0μmとなるように分级し、負帯電性の粉末を作製した。この粉末100部に疎水性シリカ(流動化剤;日本アエロジル社製エアロジルR972)0.5部を外部添加し磁性トナーを得た。このトナーの抵抗は2.0×10<sup>14</sup>Ω·cm、摩擦帶電量は-1.8μc/gであった。

【0053】得られた各フェライトキャリアと磁性トナーコンポジットを表4に示すトナー濃度になるようにそれぞれ混合し磁性現像剤とした。

【0054】この磁性現像剤を用いて次の条件で画像形

現像方式: 反転現像  
感光体: 負帯電性OPC 直径32mm、プロセス速度150mm/sec、表面電位-650V

マグネットロール; 固定式永久磁石(極数4)内包、直径28mm SUS304製スリーブ、現像磁極束密度(スリーブ表面)800G(他極は700G)、スリーブ回転数2500rpm

現像ギャップ; 0.4mm  
ドクターギャップ; 0.3mm  
バイアス電圧; -500V(DC)、スリーブに印加  
転写: トナー像を普通紙にコロナ転写のあと熱ロール定着(180°C, 1kgf/cm<sup>2</sup>)

環境条件: 20°C, 60%R.H.  
【0055】得られた画像の評価結果を表4に併せて示す。表4から実施例16～20においては初期のID、カブリ、キャリア付着はいずれも良好であり、5万枚の画像形成時でもほとんど変化していないことがわかる。比較例4ではR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が1.0に満たないため初期のID、カブリ、キャリア付着はいずれも満足のいくレベルではなく、5万枚の画像形成時では更に悪化している。

【0056】

【表4】

	け-濃度 (重量%)	初期			5万枚時		
		I D	地カブリ	キャリア付着	I D	地カブリ	キャリア付着
実施例1 6	15	1.37	0.07	○	1.35	0.07	○
実施例1 7	15	1.41	0.07	○	1.37	0.08	○
比較例 4	15	1.01	0.18	△	1.11	0.32	×
実施例1 8	15	1.35	0.08	○	1.38	0.06	○
実施例1 9	80	1.39	0.05	○	1.40	0.07	○
実施例2 0	80	1.32	0.07	○	1.35	0.06	○

I D (画像密度) ; マクベス濃度計により測定した反射光学密度、適正値は1.30以上  
地カブリ; 印字後の画像の白地部と印字前の白紙の密度差で日本電色工業社製測色差計による測定値。  
適正値は0.10以下

○ 良好  
△ 少し不良  
× 不良

【0057】(実施例21～25、比較例5)実施例21～25及び比較例5では、それそれが実施例1～5及び比較例1と同様のフェライトキャリアを使用した。

【0058】トナーの製造は次のようにして行った。カーボンブラック(着色剤)・三菱化成社製#MA-100)10部と電荷制御剤(オリエント化学社製N04)2部をホールミルで予備混合し、さらにスチレン-メチルメタクリレート-nブチルアクリレート共重合体(結着樹脂)86部、ボリプロピレン(離型剤)・三洋化成社製TP-32)2部を添加し混合する。それを150度に加熱した2軸ルーラーにて溶融混練した後に冷却し、冷却物を機械式粉砕機にて開口径1mmの金網を通過する程度まで粗粉砕し、次いで風力式粉砕機で微粉砕した。これを風力式分級機(アルビネ社製100MZR)で体積平均粒径が約10μmとなるように分級し、正帯電性の粉末を作製した。この粉末100部に疎水性シリカ(流動化剤)日本エアロジル社製アルミナR(Y-C)C)0.4部を外部添加し非磁性トナーを得た。このトナーの抵抗は8×10<sup>11</sup>Ω·cm、摩擦帶電量は+15μc/gであった。得られた各フェライトキャリアと非磁性トナーとを表5に示すトナー濃度になるようにそれぞれ混合し現像剤とした。

【0059】この現像剤を用いて次の条件で画像形成を\*

	け-濃度 (重量%)	初期			5万枚時		
		I D	地カブリ	キャリア付着	I D	地カブリ	キャリア付着
実施例2 1	3	1.36	0.07	○	1.40	0.08	○
実施例2 2	3	1.39	0.07	○	1.37	0.08	○
比較例 5	3	1.05	0.13	△	1.11	0.17	×
実施例2 3	3	1.35	0.08	○	1.37	0.08	○
実施例2 4	1.0	1.40	0.05	○	1.40	0.07	○
実施例2 5	1.0	1.41	0.07	○	1.35	0.07	○

I D (画像密度) ; マクベス濃度計により測定した反射光学密度、適正値は1.30以上  
地カブリ; 印字後の画像の白地部と印字前の白紙の密度差で日本電色工業社製測色差計による測定値。  
適正値は0.10以下

○ 良好  
△ 少し不良  
× 不良

【0062】

【発明の効果】以上に記述の如く、本発明のフェライト

キャリアは、その製造工程において電界強度に対し特定

の電気抵抗特性を与えられるので、特に反転現像方式に

17

において高い画像品質を長期間にわたり得ることができ  
る。また、本発明のフェライトキャリアは有害物質を含

まないので廃棄物として処理される際の環境規制にも対  
応できる。